

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 092**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/34** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)  
**C08G 18/72** (2006.01)  
**C08L 75/04** (2006.01)  
**C09D 5/02** (2006.01)  
**C09D 7/02** (2006.01)  
**C09D 17/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05852777 .1**

96 Fecha de presentación: **02.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1861467**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54

Título: **Dispersante de pigmentos, procedimiento para producir composiciones de revestimiento y composiciones de revestimiento**

30

Prioridad:  
**23.03.2005 US 87958**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.12.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.12.2012**

73

Titular/es:  
**BASF COATINGS GMBH (100.0%)**  
**Glasuritstrasse 1**  
**48165 Münster , DE**

72

Inventor/es:  
**OHRBOM, WALTER;**  
**CAIOZZO, NICHOLAS;**  
**BALATAN, SERGIO;**  
**CZORNIJ, ZENON, PAUL;**  
**CERTO, CLAIR y**  
**ECHOLS, JANICE**

74

Agente/Representante:  
**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

ES 2 392 092 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispersante de pigmentos, procedimiento para producir composiciones de revestimiento y composiciones de revestimiento.

5 La invención se refiere a dispersantes de pigmentos y a métodos para producir composiciones de revestimiento con dispersantes de pigmentos.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 En general, los acabados de revestimiento, en particular los acabados de revestimiento exterior en la industria del automóvil, se aplican en dos o más capas. Sobre el sustrato no pintado se puede aplicar en primer lugar una o más capas de una composición de revestimiento de imprimación, seguidas de una o más capas de revestimiento finales. Los revestimientos compuestos capa base - capa transparente son particularmente útiles como revestimientos finales cuando se desea un brillo excepcional, intensidad de color, nitidez de imagen o efectos metálicos especiales. La capa base contiene colorantes, que dan el color al revestimiento final, mientras que la capa transparente proporciona un acabado liso y brillante. La industria del automóvil ha hecho un amplio uso de estos revestimientos para paneles de la carrocería de los automóviles.

15 Los colorantes utilizados en las composiciones de capa base para automóviles consisten típicamente en uno o más pigmentos dispersados. La dispersión de pigmentos en la composición ha de cumplir al menos dos objetivos. En primer lugar, el pigmento debe estar lo más húmedo posible para el óptimo desarrollo del color en la capa de revestimiento. En segundo lugar, el pigmento debería estabilizarse ante la alta sedimentación y la reaglomeración de partículas, de modo que la composición de capa base tenga una vida útil de almacenamiento razonablemente larga. Para las composiciones basadas en disolventes, se han sugerido muchos tipos de dispersantes. Las opciones para las composiciones acuosas son más limitadas, ya que el propio dispersante debe ser dispersable en agua. Sin embargo, las composiciones de capa base acuosas deben desarrollar una estabilidad de color igual de buena que las composiciones de capa base basadas en disolventes. Un dispersante de pigmentos útil tanto para composiciones basadas en disolventes como para acuosas simplificaría la producción y el almacenamiento, ya que se podría sintetizar y utilizar el mismo producto intermedio dispersante para producir dispersiones de pigmento tanto para composiciones basadas en disolventes como para composiciones acuosas.

25 El documento WO 01/48319 A1 da a conocer un compuesto con grupos funcionales aniónicos y que es útil como dispersante de pigmentos en composiciones de revestimiento acuosas, en particular en composiciones de electrorrevestimiento anódico. El compuesto comprende un esqueleto acrílico que porta un sustituyente estabilizador y múltiples grupos aniónicos. Los grupos aniónicos resultan de la incorporación de múltiples grupos ácidos en el esqueleto acrílico seguida de la reacción con una amina orgánica.

30 El documento EP 06 01 400 A1 describe una composición dispersante de pigmentos a utilizar con pigmentos inorgánicos en composiciones de revestimiento. La composición dispersante incluye un copolímero vinílico o acrílico y una sal de un metal de transición o una tierra rara. La sal metálica en combinación con el copolímero resulta útil con los pigmentos inorgánicos, ya que reduce la viscosidad de los dispersantes de pigmentos, posibilitando así una mayor concentración del pigmento en el dispersante y, en consecuencia, proporcionando dispersantes con un mayor contenido de no volátiles y mayores proporciones de pigmento en relación con el aglutinante. La presencia de sales metálicas en la composición dispersante cuando se utilizan con pigmentos en copos metálicos revestidos superficialmente proporciona una excelente reducción de la corrosión del pigmento metálico, indicada por la reducción o eliminación de la formación de gas hidrógeno a partir del pigmento en la composición de revestimiento.

## SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona dispersiones de pigmento que ofrecen un excelente desarrollo de color en composiciones de revestimiento, en particular en composiciones de revestimiento de capa base.

45 Una composición de revestimiento pigmentada de la invención comprende al menos un pigmento dispersado en un polímero acrílico, preparándose el polímero acrílico polimerizando en primer lugar una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende: (a) al menos un 15% en peso de isocianato de meta-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo (abreviado como TMI), (b) al menos otro monómero aromático polimerizable en una cantidad tal que los monómeros (a) y (b) combinados constituyen al menos el 50 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, y (c) al menos un (met)acrilato de alquilo, y, en segundo lugar, sometiendo a reacción los grupos isocianato del polímero con (d) un ácido hidroxialquílico donde los grupos hidroxilo y ácido están separados por al menos cuatro átomos, y con (e) hidroxietileno etil urea. La composición que contiene el pigmento dispersado en el polímero acrílico puede estar basada en disolventes o ser acuosa. Preferentemente, la composición de capa base también comprende un polímero filmógeno diferente del polímero acrílico que dispersa el pigmento, y preferiblemente también un agente reticulante.

55 Las composiciones de la invención presentan excelentes propiedades de desarrollo de color, resistencia a la humedad y adhesión.

Tal como se utiliza aquí, el término “(met)acrilato” se refiere tanto al compuesto acrilato como al metacrilato. “Un” y “una”, tal como se utilizan aquí, se refieren a “al menos un” elemento; también puede estar presente una pluralidad de dichos elementos, si ello es posible. El término “aproximadamente”, cuando se aplica a valores, indica que el cálculo o la medición admite una ligera imprecisión en el valor (con cierta aproximación a la exactitud del valor; aproximada o razonablemente cerca del valor; casi). Si por alguna razón la imprecisión que implica “aproximadamente” no se entiende en la técnica con este significado común, “aproximadamente” tal como se utiliza aquí indica una variación posible de hasta un 5% en el valor.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERENTES

La siguiente descripción de la o las realizaciones preferentes tiene carácter meramente ilustrativo y no está concebida en modo alguno para limitar la invención, su aplicación o sus usos.

La composición de revestimiento incluye al menos un pigmento dispersado en un polímero acrílico. El dispersante de polímero acrílico se prepara polimerizando en primer lugar una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende: (a) al menos un 15% en peso de TMI, (b) al menos otro monómero aromático polimerizable en una cantidad tal que los monómeros (a) y (b) combinados constituyen al menos el 50 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, y (c) al menos un (met)acrilato de alquilo, y sometiendo después a reacción los grupos isocianato del polímero con (d) un ácido hidroxialquílico donde los grupos hidroxilo y ácido están separados por al menos cuatro átomos, y con (e) hidroxietilén etil urea.

Ejemplos de monómeros aromáticos polimerizables (b) adecuados incluyen, sin limitación, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno, terc-butilestireno y combinaciones de éstos. Preferentemente, la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados utilizada para preparar el polímero acrílico dispersante incluye al menos estireno. Los monómeros (a) y (b) combinados constituyen al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, preferentemente al menos aproximadamente el 60 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, especialmente hasta al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.

La mezcla de monómeros etilénicamente insaturados también incluye al menos un (met)acrilato de alquilo. Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo (c) adecuados incluyen, sin limitación, ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos obtenidos a partir de la reacción de alcoholes alifáticos saturados de 1 a 20 átomos de carbono, como los alcoholes metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, terc-butílico, hexílico, 2-etilhexílico, dodecílico, ciclohexílico, ciclohexílico alquil-sustituido, ciclohexílico alcanol-sustituido, tal como 2-terc-butilciclohexanol y 4-terc-butilciclohexanol, 4-ciclohexil-1-butanol y 3,3,5,5-tetrametilciclohexanol; alcohol isobornílico, láurico y estearílico.

La mezcla de monómeros etilénicamente insaturados puede incluir otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados diferentes de los monómeros (a), (b) y (c). Ejemplos representativos de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados incluyen, sin limitación, compuestos tales como monoésteres y diésteres fumáricos, maleicos e itacónicos con alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y terc-butanol, y monómeros vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinil éteres como etil vinil éter, haluros de vinilo y vinilideno, vinil etil cetona y 2-vinilpirrolidona.

El polímero acrílico se prepara a partir de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados de acuerdo con los métodos usuales, por ejemplo por polimerización en masa o en solución. Los polímeros acrílicos se pueden preparar como soluciones en un medio disolvente orgánico seleccionado preferentemente entre disolventes orgánicos solubles en agua o miscibles con agua, y después se dispersan en agua. Después de la dispersión en agua, el disolvente orgánico se puede destilar de la dispersión o emulsión acuosa. Preferentemente, el polímero acrílico tiene un peso molecular promedio en peso de entre aproximadamente 8.000 y aproximadamente 100.000.

La polimerización se puede llevar a cabo mediante polimerización por radicales libres. La fuente de radicales libres se suministra típicamente mediante un iniciador redox o mediante un peróxido orgánico o un compuesto azoico. Iniciadores útiles incluyen, sin limitación, peroxidisulfato de amonio, peroxidisulfato de potasio, metabisulfito de sodio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilaurilo, peroxibenzoato de t-butilo, 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) e iniciadores redox, tales como peroxidisulfato de amonio y metabisulfito de sodio con sulfato de amonio ferroso. Opcionalmente se puede utilizar un agente de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena típicos incluyen mercaptanos, tales como octilmercaptano, n- o terc-dodecilmercaptano, ácido tiosalicílico, ácido mercaptoacético y mercaptoetanol; compuestos halogenados; y alfa-metilestireno dimérico.

Después de la polimerización, los grupos isocianato del polímero se someten a reacción con (d) un ácido hidroxialquílico donde los grupos hidroxilo y ácido están separados por al menos cuatro átomos y (e) hidroxietilén etil urea.

Los grupos isocianato del polímero se someten a reacción con una cantidad suficiente de ácido hidroxialquílico de modo que el dispersante de polímero acrílico tenga un índice de acidez de al menos 20, preferentemente al menos 25, y tenga un índice de acidez hasta 35, preferentemente hasta 30. Las unidades utilizadas para el índice de acidez son mg KOH/g. Ejemplos adecuados de ácidos hidroxialquílicos incluyen, sin limitación, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 6-hidroxihexanoico, ácido 4-hidroxiciclohexanoico y productos de reacción de ácidos hidroxialquílicos con épsilon-

caprolactona donde el producto éster contiene tres o menos unidades monoméricas de épsilon-caprolactona (por ejemplo, la reacción de un mol de ácido 2-hidroxiisobutírico con uno a tres moles de épsilon-caprolactona).

5 Si el dispersante de polímero acrílico se utiliza para preparar una composición de revestimiento acuosa, la funcionalidad ácido se puede salificar, preferentemente con un álcali o base, preferentemente una amina, de forma especialmente preferente una amina terciaria. Ejemplos de materiales de salificación adecuados incluyen, sin limitación, amoniaco, monoetanolamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina, propilamina, dipropilamina, isopropilamina, diisopropilamina, trietanolamina, butilamina, dibutilamina, 2-etilhexilamina, etilendiamina, propilendiamina, etiletanolamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina 2-amino-2-metilpropanol y morfolina. Los materiales de salificación preferentes incluyen 2-amino-2-metilpropanol y dimetiletanolamina.

10 Los grupos isocianato del polímero también se someten a reacción con (e) hidroxietileno etil urea. La cantidad de TMI sometido a reacción en el polímero acrílico se selecciona de modo que proporcione la cantidad deseada de grupos isocianato para la reacción con el ácido hidroxialquílico donde los grupos hidroxilo y ácido están separados por al menos cuatro átomos y la hidroxietileno etil urea.

15 En una realización preferente, los grupos isocianato del polímero acrílico se someten a reacción con hasta un 10% en peso, con respecto al peso del dispersante de polímero acrílico, de hidroxietileno etil urea. De forma especialmente preferente, los grupos isocianato del polímero acrílico se someten a reacción con al menos un 1% en peso, preferiblemente al menos un 5% en peso, de hidroxietileno etil urea, con respecto al peso del dispersante de polímero acrílico.

20 La reacción de los grupos isocianato de la resina acrílica con (d) el ácido hidroxialquílico donde los grupos hidroxilo y ácido están separados por al menos cuatro átomos y con (e) hidroxietileno etil urea se puede llevar a cabo bajo condiciones de reacción adecuadas. Condiciones de reacción representativas incluyen, sin limitación, reacción en el disolvente de polimerización, reacción a temperaturas de entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 130°C y reacción en presencia de catalizadores adecuados para las reacciones de isocianato, tales como óxido de butil-estaño y dilaurato de dibutil-estaño.

25 Las composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención también incluyen un pigmento, que se puede seleccionar de entre compuestos orgánicos o inorgánicos cualesquiera o materiales coloreados. Ejemplos de clases adecuadas de pigmentos orgánicos que pueden ser utilizados incluyen, sin limitación, pigmentos azoicos metalizados y no metalizados, pigmentos azometina, pigmentos de metina, pigmentos antraquinona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos tioindigo, pigmentos de iminoisoidolina, pigmentos de iminoisoidolinona, pigmentos de quinacridona, tales como rojos y violetas de quinacridona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos carbazol, amarillos de monoarilida y diarilida, amarillos de benzimidazolona, naranja de toliolo, naranja de naftol y pigmentos de quinaftalona. Ejemplos de pigmentos inorgánicos adecuados incluyen, sin limitación, pigmentos de óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, óxidos de hierro incluyendo óxido de hierro rojo, óxido de hierro negro y óxido de hierro marrón, y verde de óxido de cromo; negro de carbón; ferrocianuro férrico (azul de Prusia); ultramar; cromato de plomo; etc.

40 El pigmento o los pigmentos de color se dispersan en el dispersante de polímero acrílico de acuerdo con métodos conocidos. En general, el pigmento seco y el dispersante de polímero acrílico se ponen en contacto bajo una fuerza de cizalladura suficientemente alta para descomponer los aglomerados de pigmento en partículas de pigmento primarias y para humedecer la superficie de las partículas de pigmento. La descomposición de los aglomerados y la humectación de las partículas de pigmento primarias son importantes para la estabilidad del pigmento y el desarrollo del color. Todos los pigmentos se pueden dispersar juntos en el dispersante de polímero acrílico o se pueden preparar dispersiones de pigmento independientes para uno o más pigmentos, que se combinan después en la composición de revestimiento.

45 La composición de revestimiento puede incluir también materiales de carga y/o en copos metálicos u otros copos inorgánicos, tales como pigmentos en copos de mica de brillo perlino o pigmentos en copos metálicos tales como copos de aluminio. Los colores de capa base metálicos se producen utilizando uno o más pigmentos en copos especiales. En general, los colores metálicos se definen como colores con efectos gonioaparentes. Por ejemplo, el documento F284 de la American Society of Testing Methods (ASTM) define metálico como "relativo al aspecto de un material gonioaparente que contiene copos metálicos". Los colores de capa base metálicos se pueden producir utilizando pigmentos en copos metálicos como pigmentos en copos de aluminio, pigmentos en copos de cobre, pigmentos en copos de zinc, pigmentos en copos de acero inoxidable y pigmentos en copos de bronce, y/o utilizando pigmentos en copos de brillo perlino, incluyendo micas tratadas como pigmentos de mica revestidos con dióxido de titanio y pigmentos de mica revestidos con óxido de hierro, para otorgar a los revestimientos aspectos diferentes cuando se ven desde ángulos diferentes. A diferencia de los pigmentos de color sólidos, los pigmentos en copos no se aglomeran y no se muelen bajo una fuerza de cizalladura alta, ya que ésta rompería o doblaría los copos o su morfología cristalina, disminuyendo o destruyendo los efectos gonioaparentes. Los pigmentos en copos se pueden dispersar con el dispersante de polímero acrílico, pero también se pueden dispersar con el reticulante u otra resina o polímero filmógeno, mediante agitación con una fuerza de cizalladura baja.

Cuando la composición de revestimiento es una composición de capa base, típicamente presenta una relación pigmento:aglomerante de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 1,0, dependiendo de los pigmentos utilizados.

5 Preferentemente, las composiciones de revestimiento de la presente invención también incluyen un polímero o resina filmógeno diferente del polímero acrílico que dispersa el pigmento. Ejemplos adecuados de estos polímeros y resinas filmógenos incluyen, sin limitación, polímeros acrílicos, poliésteres, poliuretanos y poliuretanos modificados tales como copolímeros injertados. En general, los polímeros y resinas filmógenos tienen grupos reactivos, tales como grupos hidrógeno, en particular grupos hidroxilo.

10 Preferentemente, las composiciones de revestimiento de la presente invención también incluyen un componente reticulante. El componente reticulante incluye uno o más reticulantes reactivos con funcionalidad hidrógeno activo. Ejemplos de reticulantes reactivos con funcionalidad hidrógeno activo incluyen, sin limitación, materiales con grupos metilol o metilalcoxi activos, incluyendo resinas aminoplásticas o aductos fenol/formaldehído; agentes endurecedores de poliisocianato bloqueado; tris(alcoxi)carbonilaminotriazinas (disponibles de Cytec Industries bajo el nombre TACT); y combinaciones de los mismos. Ciertas resinas aminoplásticas adecuadas consisten en condensados amina/aldehído, preferentemente al menos parcialmente eterificados y de forma especialmente preferente completamente eterificados.

15 La melamina y la urea son aminas preferentes, pero también se pueden utilizar otras triazinas, triazoles, diazinas, guanidinas o guanaminas para preparar los agentes reticulantes de resinas aminoplásticas amina/aldehído alquiladas. Las resinas aminoplásticas consisten preferentemente en condensados amina/formaldehído, aunque se pueden utilizar otros aldehídos, como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído. Ejemplos no limitativos de resinas aminoplásticas preferentes incluyen resinas de melamina-formaldehído monoméricas o poliméricas, incluyendo resinas de melamina

20 parcial o totalmente alquiladas utilizando alcoholes que preferentemente tienen de uno a seis, de forma especialmente preferente de uno a cuatro, átomos de carbono, tal como melamina metilada con hexametoxi; resinas urea-formaldehído incluyendo metilolureas y siloxiureas, tal como resina de urea-formaldehído butilada, benzoguanaminas alquiladas, guanilureas, guanidinas, biguanidinas, poliguanidinas y similares. Las resinas de melamina-formaldehído monoméricas son particularmente preferentes. Las resinas de melamina-formaldehído alquiladas preferentes son miscibles con agua

25 o solubles en agua. Ejemplos de poliisocianatos bloqueados incluyen isocianuratos de diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno bloqueado con un agente de bloqueo tal como un alcohol, una oxima o una amina secundaria, como pirazol o pirazol sustituido.

30 El componente reticulante constituye preferentemente entre aproximadamente el 2% en peso y aproximadamente el 40% en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 15% en peso y aproximadamente el 35% en peso, de forma particularmente preferente entre aproximadamente el 20% en peso y aproximadamente el 30% en peso de los pesos combinados de los componentes no volátiles de los materiales filmógenos.

35 Las composiciones de revestimiento pueden incluir uno o más catalizadores. El tipo de catalizador depende de la composición del componente reticulante particular utilizado. Los catalizadores útiles incluyen, sin limitación, catalizadores ácidos bloqueados, tales como ácido para-toluensulfónico, ácido dodecibencenosulfónico y ácido dinonilnaftilendisulfónico bloqueado con aminas; fosfato ácido de fenilo, maleato de monobutilo y fosfato de butilo, hidroxifosfato éster; ácidos de Lewis, sales de zinc y sales de estaño, incluyendo dilaurato de dibutil-estaño y óxido de dibutil-estaño.

40 Las composiciones de revestimiento pueden estar basadas en disolventes o en agua. Los disolventes adecuados para las composiciones basadas en disolventes incluyen, sin limitación, ésteres, alcoholes y disolventes aromáticos sustituidos. Las composiciones basadas en agua pueden incluir, además de agua, codisolventes tales como, sin limitación, alquil éteres de propilenglicol y de etilenglicol y dímeros de los mismos.

También se pueden añadir a las composiciones otros materiales convencionales, como agentes de control de flujo o de reología, antioxidantes, fotoabsorbentes de amina impedida y otros aditivos para revestimientos convencionales.

45 Las composiciones de revestimiento de la presente invención se aplican preferentemente como capas base en artículos para el automóvil tales como carrocerías de metal o plástico o salpicaderos elastoméricos. Es preferible tener una capa de imprimación antes de aplicar la composición de revestimiento de capa base de la invención. Sobre la composición de capa base se aplica preferentemente una composición de capa transparente.

50 Un revestimiento compuesto preferente de la invención tiene, como una de las capas, una capa de revestimiento de capa base obtenida a partir de la composición de capa base acuosa de la invención. El revestimiento compuesto presenta una capa transparente aplicada sobre la capa de revestimiento de capa base. Para la formación de la capa transparente son preferentes las composiciones reticulantes. Los revestimientos de este tipo son bien conocidos en la técnica, incluyendo tanto composiciones acuosas como composiciones basadas en disolventes. Por ejemplo, la capa transparente de acuerdo con la Patente US nº 5.474.811 se puede aplicar húmedo-sobre-húmedo sobre una capa de la composición de capa base. Los polímeros conocidos en la técnica útiles en las composiciones de capa transparente

55 incluyen, sin limitación, acrílicos, vinilo, poliuretanos, policarbonatos, poliésteres, resinas alquídicas y polisiloxanos. Son preferentes los acrílicos y los poliuretanos. También son preferentes las composiciones de capa transparente termoendurecibles y, con este fin, algunos polímeros preferentes comprenden uno o más tipos de grupos funcionales reticulables, como carbamato, hidroxilo, isocianato, amina, epoxi, acrilato, vinilo, silano, acetoacetato, etc. El polímero puede ser autorreticulable o, preferentemente, la composición puede incluir un agente reticulante tal como un

poliisocianato o una resina aminoplástica del tipo arriba descrito. En una realización se utilizan composiciones de capa transparente acuosas con un bajo contenido en orgánicos volátiles. Las composiciones de capa transparente acuosas tienen preferentemente un contenido de orgánicos volátiles inferior a aproximadamente 1,5, de forma especialmente preferente inferior a aprox. 1,3.

- 5 Cada capa de los revestimientos compuestos de la invención se puede aplicar a un artículo a revestir siguiendo cualquiera de las técnicas bien conocidas. Éstas incluyen, por ejemplo, revestimiento por pulverización, por inmersión, a rodillo, por cortina y similares. Cuando se aplica una capa de imprimación inicial por electrorrevestimiento sobre un sustrato metálico, la imprimación de electrorrevestimiento se aplica por electrodeposición. Para aplicaciones en la automoción, las capas de la composición de revestimiento de imprimación, la composición de capa base de la invención y la composición de capa transparente se aplican preferentemente por métodos de revestimiento por pulverización, en particular pulverización electrostática. Normalmente se aplican capas de revestimiento de 25 micras (1 milipulgada) o más, en dos o más capas separadas por un tiempo suficiente para permitir que parte del disolvente o del medio acuoso se evapore o experimente "evaporación instantánea" de la capa aplicada. La evaporación instantánea puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Por ejemplo, para la evaporación instantánea se puede utilizar calor radiante. Las capas aplicadas pueden ser de 12,7  $\mu\text{m}$  (0,5 milipulgadas) a 76,2  $\mu\text{m}$  (3 milipulgadas) en seco, aplicándose una cantidad suficiente de capas para obtener el espesor final deseado para el revestimiento.

Los revestimientos finales de capa base-capa transparente se aplican normalmente húmedo-sobre-húmedo. Las composiciones se aplican en capas separadas por una evaporación instantánea, tal como se describe más arriba, con una evaporación instantánea también entre la última capa de la composición de capa base y la primera capa de la composición de capa transparente. Después, las dos capas de revestimiento se endurecen simultáneamente. Preferentemente, la capa base endurecida tiene un espesor de 12,7 a 38,1  $\mu\text{m}$  (0,5 a 1,5 milipulgadas), preferiblemente un espesor para tener al menos un efecto cubriente, y la capa transparente endurecida tiene un espesor de 25,4 a 76,2  $\mu\text{m}$  (1 a 3 milipulgadas), de forma especialmente preferente de 40,6 a 55,9  $\mu\text{m}$  (1,6 a 2,2 milipulgadas).

Las composiciones de revestimiento descritas se endurecen preferiblemente con calor. Las temperaturas de endurecimiento oscilan preferentemente entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 180°C, de forma particularmente preferente entre aproximadamente 76,7°C (170°F) y aproximadamente 93,3°C (200°F) en caso de una composición que incluye un catalizador ácido no bloqueado, o entre aproximadamente 115,6°C (240°F) y aproximadamente 135°C (275°F) en caso de una composición que incluye un catalizador ácido bloqueado. Los tiempos de endurecimiento típicos a estas temperaturas oscilan entre 15 y 60 minutos, y la temperatura se elige preferentemente de modo que permita un tiempo de endurecimiento de entre aproximadamente 15 y aproximadamente 30 minutos. En una realización preferente, el artículo revestido consiste en una carrocería o pieza de automóvil.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos. Los ejemplos son meramente ilustrativos y no limitan en modo alguno el alcance de la invención tal como se describe y reivindica.

### Ejemplos

#### 35 Ejemplo 1. Dispersante de pigmento de la invención

Un reactor de vidrio de 3 litros equipado con manta calefactora, condensador, termómetro y embudo de alimentación se cargó con 84 gramos de metil isoamil cetona. La metil isoamil cetona cargada se calentó a reflujo (aproximadamente 142-145°C). En el embudo de alimentación se dispuso una mezcla de 46 gramos de estireno, 131 gramos de TMI (isocianato de meta-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo), 70 gramos de acrilato de butilo, 77 gramos de metacrilato de butilo, 4 gramos de metil isoamil cetona y 32 gramos de peracetato de t-butilo (50% activo). La mezcla se añadió al reactor y se mantuvo a 142-145°C durante un tiempo de cuatro horas. Una vez añadida toda la mezcla, el embudo de alimentación se barrió con 10 gramos de metil isoamil cetona. La carga se mantuvo a 142-145°C durante otra media hora. Entonces, se añadieron 16 gramos de peracetato de t-butilo (50% activo) a través del embudo, que se barrió con 7 gramos de metil isoamil cetona. La carga se mantuvo a 142-154°C durante 1,5 horas y después se enfrió a 60°C.

45 A esta temperatura, se añadieron 131 gramos de ácido hidroxisteárico. La temperatura del reactor aumentó a 120°C y se mantuvo así hasta que la mezcla de reacción llegó a un contenido en isocianato de aproximadamente el 1,45%. Después se añadieron 25 gramos de hidroxietilen urea y la reacción continuó hasta un contenido en isocianato del cero %. En ese momento se interrumpió el calentamiento y se añadieron 445 gramos de propilpropanol, mientras la mezcla de reacción se enfriaba a 40°C. Entonces se añadieron 30 gramos de aminometilpropanol y la mezcla de reacción se agitó durante 5 minutos. Después se añadieron gradualmente 470 gramos de agua desionizada mientras se agitaba la mezcla hasta obtener un producto homogéneo. El producto tenía un contenido en no volátiles del 32,98% en peso, un pH 7,93 y un índice de acidez de no volátiles de 49,80 mg KOH/g no volátil.

#### Ejemplo Comparativo 2. Dispersante de pigmentos

55 Un reactor de vidrio de 3 litros equipado con manta calefactora, condensador, termómetro y embudo de alimentación se cargó con 84 gramos de metil isoamil cetona. La metil isoamil cetona cargada se calentó a reflujo (aproximadamente 142-145°C). En el embudo de alimentación se dispuso una mezcla de 46 gramos de estireno, 131 gramos de TMI (isocianato de meta-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo), 70 gramos de acrilato de butilo, 77 gramos de metacrilato de butilo,

4 gramos de metil isoamil cetona y 32 gramos de peracetato de t-butilo (50% activo). La mezcla se añadió al reactor y se mantuvo a 142-145°C durante un tiempo de cuatro horas. Una vez añadida toda la mezcla, el embudo se barrió con 10 gramos de metil isoamil cetona. La carga se mantuvo a 142-145°C durante otra media hora. Después, se añadieron 16 gramos de peracetato de t-butilo (50% activo) a través del embudo, que se barrió con 7 gramos de metil isoamil cetona. La carga se mantuvo a 142-154°C durante 1,5 horas y después se enfrió a 60°C.

A esta temperatura, se añadieron 57 gramos de ácido hidroxisteárico y 79 gramos de metoxipoliétilenglicol (PM 2000). La temperatura del reactor aumentó a 120°C y se mantuvo así hasta que la mezcla de reacción llegó a un contenido en isocianato de aproximadamente el 2,90%. Después, se añadieron 26 gramos de hidroxietileno urea y la reacción continuó hasta alcanzar un contenido en isocianato de aproximadamente el 0,75%. A continuación, se añadieron 445 gramos de propilpropanol y la reacción continuó hasta un contenido en isocianato del 0%. La mezcla de reacción se enfrió a 40°C y después se añadieron 17 gramos de aminometilpropanol, mezclando durante 5 minutos. A continuación, se añadieron gradualmente 435 gramos de agua desionizada mientras se agitaba la mezcla hasta obtener un producto homogéneo. El producto tenía un contenido de no volátiles del 34,67% en peso, un pH 7,28 y un índice de acidez de no volátiles de 20,43 mg KOH/g no volátil.

### 15 **Ejemplo 3. Composición de pigmento rojo de acuerdo con la invención**

Se preparó una composición de pigmento rojo añadiendo 14,31 partes en peso de pigmento de perileno (C.I. Pigment Red 179) a una mezcla agitada de 16,74 partes en peso de resina dispersante de pigmentos preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, 16,74 partes en peso de una resina de poliuretano, 4,58 partes en peso de propilenglicol n-propil éter, 45,71 partes de agua desionizada y 1,92 partes en peso de un aditivo de polialquileno comercial. La mezcla resultante se agitó en un dispersor Cowles durante treinta minutos y se molió en un molino de vidrio Eiger durante dos horas y media.

#### **Ejemplo Comparativo A. Composición de pigmento rojo comparativa**

Se preparó una composición de pigmento rojo comparativa añadiendo 14,31 partes en peso de pigmento de perileno (C.I. Pigment Red 179) a una mezcla agitada de 16,74 partes en peso de una resina de molienda acrílica no preparada de acuerdo con la invención, 16,74 partes en peso de una resina de poliuretano, 4,58 partes en peso de propilenglicol n-propil éter, 45,71 partes de agua desionizada y 1,92 partes en peso de un aditivo de polialquileno comercial. La mezcla resultante se agitó en un dispersor Cowles durante treinta minutos y se molió en un molino de vidrio Eiger durante dos horas y media.

#### **Ejemplo Comparativo 4. Composición de pigmento azul**

Se preparó una composición de pigmento azul añadiendo 14,28 partes en peso de pigmento de indantrona (C.I. Pigment Blue 60) a una mezcla agitada de 19,04 partes en peso de resina dispersante de pigmentos preparada de acuerdo con el Ejemplo 2, 8,57 partes en peso de propilenglicol n-propil éter y 58,11 partes en peso de agua desionizada. La mezcla resultante se agitó en un dispersor Cowles durante treinta minutos y se molió en un molino de vidrio Eiger durante diez horas.

### 35 **Ejemplo Comparativo B. Composición de pigmento azul comparativa**

Se preparó una pasta de pigmento azul añadiendo 14,28 partes en peso de pigmento de indantrona (C.I. Pigment Blue 60) a una mezcla agitada de 19,04 partes en peso de una resina de molienda acrílica no preparada de acuerdo con la invención, 8,57 partes en peso de propilenglicol n-propil éter y 58,11 partes en peso de agua desionizada. La mezcla resultante se agitó en un dispersor Cowles durante treinta minutos y se molió en un molino de vidrio Eiger durante diez horas.

### **Ejemplo 5. Composición de revestimiento de acuerdo con la invención**

Se preparó una composición de revestimiento que contenía la composición de pigmento rojo del Ejemplo 3 combinando, bajo agitación rápida, 79,94 partes en peso de una mezcla de capa base no pigmentada, 16,18 partes en peso de la composición de pigmento rojo del Ejemplo 3, 1,16 partes en peso de una pasta de tinción negra (preparada mezclando una resina de poliuretano aniónica con pigmento de negro de carbón, agitando la mezcla en un dispersor Cowles durante treinta minutos y moliendo la mezcla agitada en un molino de vidrio Eiger durante dos horas y media) y 7,72 partes en peso de una dispersión de pigmento de mica (preparada formando una suspensión espesa de 2,20 partes en peso de mica revestida de óxido de hierro en una combinación de 2,54 partes en peso de resina de poliéster y 2,54 partes en peso de propilenglicol n-propil éter, y añadiendo después 0,44 partes en peso de una solución acuosa de amina al 20%). La agitación continuó durante aproximadamente treinta minutos.

#### **Ejemplo Comparativo C. Composición de revestimiento comparativa**

Se preparó una composición de revestimiento de acuerdo con el Ejemplo 5, excepto que las 16,18 partes en peso de la composición de pigmento rojo del Ejemplo 3 se sustituyeron por 16,18 partes en peso de la composición de pigmento rojo comparativa del Ejemplo Comparativo A.

**Ejemplo Comparativo 6. Composición de revestimiento**

5 Se preparó una composición de revestimiento que contenía la composición de pigmento azul del Ejemplo 4 combinando, bajo agitación rápida, 82,62 partes en peso de la mezcla de capa base no pigmentada utilizada en el Ejemplo 5 y 7,83 partes en peso de la composición de pigmento azul del Ejemplo 4 previamente mezcladas con 9,55 partes en peso de una dispersión de pigmento de aluminio (preparada formando una suspensión espesa de 4,01 partes en peso de pigmento de aluminio en una combinación de 2,55 partes en peso de resina de poliéster y 2,55 partes en peso de propilenglicol n-propil éter, y añadiendo después 0,44 partes en peso de una solución acuosa de amina al 20%). La agitación continuó durante aproximadamente treinta minutos.

**Ejemplo Comparativo D. Composición de revestimiento comparativa**

10 Se preparó una composición de revestimiento de acuerdo con el Ejemplo 6, excepto que las 7,83 partes en peso de la composición de pigmento azul del Ejemplo 4 se sustituyeron por 7,83 partes en peso de la composición de pigmento azul comparativa del Ejemplo Comparativo B.

**Ensayos de las composiciones de revestimiento**

15 Las composiciones de revestimiento del Ejemplo 5 y los Ejemplos Comparativos C y D se aplicaron como capas base y se endurecieron de acuerdo con procedimientos y equipos ya consolidados.

Se compararon el desarrollo del color en los revestimientos y la estabilidad de las composiciones de revestimiento. La película derivada de la composición de revestimiento del Ejemplo 5 mostraba un excelente efecto metálico como resultado de una buena transparencia del pigmento rojo. La composición de revestimiento del Ejemplo 5 no mostró inestabilidad alguna después de su producción y almacenamiento.

20 Los colores de los revestimientos de capa base se midieron con un gonioespectrofotómetro a 25 grados de la especular con los resultados mostrados posteriormente.

Composición de revestimiento	L * (brillo)	a* (índice rojo)	b* (índice amarillo)
Ejemplo 5	27,1	42,2	23,3
Ejemplo Comparativo C	24,9	38,8	19,7
Ejemplo Comparativo 6	62,32	-3,90	-43,29
Ejemplo Comparativo D	65,10	-6,85	-42,52

## REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento que comprende al menos un pigmento dispersado en un polímero acrílico, preparándose el polímero acrílico polimerizando en primer lugar una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende:
  - 5 (a) al menos un 15% en peso de isocianato de meta-isopropenil-a,a-dimetilbencilo;
  - (b) al menos otro monómero aromático polimerizable en una cantidad tal que los monómeros (a) y (b) combinados constituyen al menos el 50 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados; y
  - 10 (c) al menos un (met)acrilato de alquilo para formar un polímero, y, en segundo lugar, sometiendo después a reacción los grupos isocianato del polímero con
    - (d) un ácido hidroxialquílico donde los grupos hidroxilo y ácido están separados por al menos cuatro átomos, y
    - (e) hidroxietilen etil urea.
- 15 2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque el monómero (b) se selecciona de entre el grupo consistente en estireno,  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno, terc-butilestireno y combinaciones de los mismos.
3. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque el monómero (b) comprende al menos estireno.
- 20 4. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque los monómeros (a) y (b) constituyen al menos el 60 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.
5. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque los monómeros (a) y (b) constituyen hasta un 75 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados.
- 25 6. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque los grupos isocianato del polímero se someten a reacción con una cantidad suficiente del ácido hidroxialquílico (d) para que el polímero acrílico tenga un índice de acidez de 20 mg KOH/g a 35 mg KOH/g.
7. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque los grupos isocianato del polímero se someten a reacción con una cantidad suficiente del ácido hidroxialquílico (d) para que el polímero acrílico tenga un índice de acidez de 25 mg KOH/g a 30 mg KOH/g.
- 30 8. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque el polímero acrílico comprende entre un 5% en peso y un 10% en peso de la hidroxietilen etil urea (e) que ha reaccionado con los grupos isocianato.
9. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque consiste en una composición de revestimiento acuosa.
- 35 10. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque consiste en una composición de revestimiento basada en disolventes.